Beiträge zur Kenntnis
der
Friedel und Crafts'schen Reaktion.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Kurt Schülke

aus **Hamburg.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 19. Januar 1909.

Der Procancellar.
Köster.

Meinen Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0050

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir gleich zu Beginn der Arbeit gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Privatdozent Dr. Gustav Heller,

für die mir zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen, ebenso wie

Herrn Geheimrat Professor Dr. Beckmann

meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

		Seite
I.	Theoretischer Teil	9
II.	Experimenteller Teil	26
	Benzoyl-o-benzoesäure	26
	Nitrobenzoyl-o-benzoesäure	30
	p-Toluyl-o-benzoesäure	31
	β-Methylanthrachinon	32
	Methylanthrachinonmonosulfosäure	33
	Methylanthrachinonsulfon	34
	Methylalizarin	34
	α-Naphthoyl-o-benzoesäure	36
	αβ-Naphtanthrachinon	38
	αβ-Naphtanthrachinonmonosulfosäure	39
	Anthracyl-o-benzoesäure	40
	p-Chlortoluyl-o-benzoesäure	41
	1-Chlor-4-methylanthrachinon	42
	p-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure	43
	o-Chlortoluyl-o-benzoesäure	44
	o-Chlormethylanthrachinon	45
	o-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure	46
	Kondensation der o-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure	47
III.	Zusammenstellung der bisher nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellten o-Ketonsäuren	49
IV.	Zusammenfassung	54

I. Theoretischer Teil.

In einer im April 1906 erschienenen Abhandlung von G. Heller[1]) über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoyl-o-benzoesäure wurde ein sehr einfaches und ausgiebiges Verfahren beschrieben, größere Mengen Benzoyl-o-benzoésäure nach der Synthese von Friedel und Crafts[2]) herzustellen.

Pechmann[3]) bestimmte 1880 die Ausbeute an Benzoyl-o-benzoesäure durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 60% des angewandten Phthalsäureanhydrids, was einer theoretischen Ausbeute von nur 40% entspricht.

Später erhielten Graebe und Ullmann[4]) nach demselben Verfahren eine Ausbeute von 85% der Theorie, indem sie 50 g Phthalsäureanhydrid, 250 ccm Benzol und 70—75 g Aluminiumchlorid anwandten. Haller und Guyot[5]) steigerten die theoretische Ausbeute bis auf 92%, jedoch ohne die näheren Versuchsbedingungen anzugeben.

---

[1]) Z. f. angew. Chem. XIX, 669.
[2]) Ann. chim. et phys. **14,** 447 (1888).
[3]) Berl. Ber. **13,** 1612 (1880).
[4]) Ann. **291,** 9 (1897).
[5]) Compt. rend. **119,** 139 (1884).

In der obenerwähnten Abhandlung stellte nun G. Heller fest, daß das Aluminiumchlorid hier nicht katalytisch wirkt, sondern daß auf ein Molekül Phthalsäureanhydrid genau ein Molekül Aluminiumchlorid (Al_2Cl_6) zur quantitativen Durchführung der Reaktion erforderlich ist. Hierdurch sind die Mengenverhältnisse für den Verlauf der Umsetzung gegeben. Es wurden für die Versuche auf 50 g Phthalsäureanhydrid 100 g Aluminiumchlorid (10% Überschuß, da das käufliche Präparat nicht ganz vollwertig ist) und ein mäßiger Überschuß von Benzol angewandt und damit Ausbeuten bis zu 97,3% der Theorie erzielt.

Was nun den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so kann man beobachten, daß bei der Umsetzung allmählich Anhydrid und Aluminiumchlorid in Lösung gehen; es spaltet sich HCl ab und schließlich erhält man eine zähe Masse, die nicht kristallisiert und durch Wasser in ein Aluminiumsalz der Benzoyl-o-benzoesäure übergeführt wird.

Es schien deshalb untunlich, Analysen der Zwischenkörper vorzunehmen; aus dem Umstande aber, daß genau ein Molekül Al_2Cl_6 zur quantitativen Durchführung der Reaktion notwendig ist, läßt sich auf folgenden Verlauf der Umsetzung schließen. Zunächst addieren sich ein Molekül Phthalsäureanhydrid und ein Molekül Chlorid und Benzol zu einem Zwischenprodukte, dieses spaltet HCl ab und geht dabei in eine komplexe Verbindung über, welche sich von der Benzoyl-o-benzoesäure ableitet. Die Menge der abgespaltenen HCl wurde in mehreren Versuchen bestimmt und sie betrug angenähert

ein Molekül, so daß man als Bruttogleichung für den Vorgang folgendes Schema aufstellen kann:

$$C_8H_4O_3 + Al_2Cl_6 + C_6H_6 \longrightarrow C_8H_4O_3 \cdot Al_2Cl_6 \cdot C_6H_6$$
$$\longrightarrow C_{14}H_9O_3 \cdot Al_2Cl_5 + HCl.$$

Die hier sich ergebende Tatsache, daß das Aluminiumchlorid die dimolekulare Formel besitzt, stimmt aufs beste überein mit den Versuchen von E. Beckmann, welcher unter anderem feststellte[1]), daß das Aluminiumbromid in siedendem Brom ebenfalls dimolekular ist.

Nun liegen aus neuerer Zeit eine Anzahl Arbeiten von Boeseken vor, woraus sich ergeben soll, daß das Chlorid nach der Formel $AlCl_3$ reagiert. So hat er die kristallisierte Verbindung[2]) von der Zusammensetzung $C_6H_5COClAlCl_3$ analysiert, aber es dürfte verfehlt sein, diese Angabe zugunsten der monomolekularen Formel deuten zu wollen, denn Boeseken hat einerseits keinerlei Molekulargewichtsbestimmungen mit seinen Substanzen vorgenommen, andererseits vermag Aluminiumchlorid in der verschiedensten Weise zu reagieren und komplexe Substanzen zu bilden, so z. B. nach Gustavson die Verbindung $Al_2Cl_6 \cdot 6C_6H_6$.

Bezüglich der Eigenschaften der Benzoyl-o-benzoesäure ist zu erwähnen, daß die Säure sich aus ihren löslichen Salzen in der Kälte als farbloses kristallinisches Pulver ausfällen läßt, dann wasserhaltig ist und den Schmelzpunkt 96° zeigt; durch Umkristallisieren aus Äther oder Ligroin bilden sich tafelförmige glänzende

[1]) Z. f. phys. Chem. **46,** 863 (1905).
[2]) Rec. trav. chim. **19,** 21 (1900).

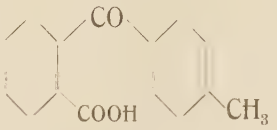
Kristalle, welche wasserfrei sind und bei 126—127° schmelzen. Durch Trocknen bei 80—90° wird die Verbindung allmählich ebenfalls wasserfrei erhalten, sowie auch beim Ansäuern der Salzlösungen in der Hitze.

Durch einstündiges Erwärmen mit fünf bis sechs Teilen Schwefelsäure (66° Bé) auf 150° wird die Benzoyl-o-benzoesäure quantitativ in reines Anthrachinon übergeführt und damit ist, wie G. Heller fand, die Möglichkeit gegeben, dieses technisch wichtige Präparat synthetisch darzustellen, wozu die sinkenden Preise des Aluminiums, aus welchem sich das Chorid am billigsten und in wirksamster Form herstellen läßt, vorteilhaft beitragen.

Wie im D.R.P. 148110 der Baseler chemischen Fabrik erwähnt ist, läßt sich die Benzoyl-o-benzoesäure in eine Mononitroverbindung von unbekannter Konstitution überführen. Diese Angabe wurde zur Charakterisierung nachgeprüft und bestätigt gefunden und zwar nimmt man zur Nitrierung vorteilhaft ein Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure.

Die weitere Aufgabe bestand nun darin, nachdem bei Versuchen mehrere Nitrogruppen in die Benzoyl-o-benzoesäure einzuführen nur amorphe Produkte erhalten waren, zu versuchen, ob sich die Friedel-Crafts'sche Reaktion nach dem von G. Heller gefundenem Prinzipe auf die anderen technisch leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffe übertragen lassen werde, wobei zunächst Toluol in Frage kam.

Friedel und Crafts[1]) haben die Toluylbenzoesäure schon dargestellt. Limpricht[2]) hat dieselbe näher untersucht und ihre Konstitution



festgestellt. Für die quantitative Darstellung der Verbindung erwies sich das erwähnte Prinzip auch als gültig, daß auf ein Molekül Phthalsäureanhydrid ein Molekül Al_2Cl_6 und ein mäßiger Überschuß des Kohlenwasserstoffs genommen werden mußte; unter diesen Bedingungen wurden in der Tat fast theoretische Ausbeuten des Kondensationsproduktes erhalten. Bei einem Versuche wurde dann nur die Hälfte der rechnerisch nötigen Menge Aluminiumchlorid angewandt, um zu sehen, ob auch in diesem Falle, ebenso wie bei der Darstellung der Benzoylbenzoesäure, die Ausbeute auf die Hälfte heruntergeht, was auch in der Tat der Fall war. Diesem Ergebnis widerspricht eine Angabe von Limpricht, welcher bei Anwendung von 30 g Phthalsäureanhydrid und 30 g Aluminiumchlorid eine Ausbeute von 46 g wasserhaltige Säure erhielt, was einer Ausbeute von 88% der Theorie entspricht, während das angewandte Chlorid nur 55% geben sollte. Möglicherweise rührt der Widerspruch daher, daß die Säure sich unter Umständen mit mehr als einem Molekül Wasser abscheidet, oder das Präparat nicht trocken war.

[1]) Ann. chim. phys. **14**, 447 (1888).
[2]) Berl. Ber. **28**, 1134; Ann. **299**, 300.

Der technischen Verwendung der Verbindung zur Darstellung von β-Methylanthrachinon stand bisher der Umstand im Wege, daß die Kondensation, welche von K. Elbs[1]) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—125° ausgeführt wurde, kein genügend reines Produkt lieferte. Es verlaufen Oxydationserscheinungen nebenher, wie sich schon aus der starken Färbung der mit Wasser verdünnten Schmelze ergibt. Dieses läßt sich nun vermeiden, wenn man zur Kondensation SO_3 haltige Schwefelsäure anwendet. Man erhält dann ein ganz reines Präparat und die Schwefelsäure ist nach dem Verdünnen farblos[2]).

Die der Anthrachinonmonosulfosäure, dem bekannten und wichtigen Ausgangsmaterial für die Darstellung des Alizarins entsprechende Verbindung, die Methylanthrachinonmonosulfosäure ist bisher nicht erhalten worden.

Allerdings hat O. Fischer[3]) durch Erhitzen von Methylanthrachinon mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure auf 250—270° eine Sulfosäure gewonnen, welche als Kalisalz isoliert, aber nicht analysiert wurde. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß hier eine Disulfosäure vorgelegen hat, da bei der hohen Temperatur die Reaktion kaum bei der Einführung einer Sulfogruppe stehen bleiben dürfte. Nun bildet sich bei der Kalischmelze seiner Verbindung Methylalizarin; da aber Alizarin bekanntlich aus der Monosulfosäure entsteht, so scheint hier ein Widerspruch

[1]) J. f. pr. Chem. **41**, 4.
[2]) Diese Reaktion wurde zum Patent angemeldet.
[3]) Berl. Ber. **8**, 676.

vorzuliegen. Indessen ist die Abspaltung der zweiten Sulfogruppe, welche durch die Methylgruppe in β-Stellung nach α hin dirigiert sein kann, bei der Farbstoffbildung nicht ausgeschlossen.

Bei dem Versuche die Monosulfosäure darzustellen, zeigte sich, daß das Methylanthrachinon schon bei 160—65° von 20%igem Oleum angegriffen wird und eine Monosulfosäure bildet, welche aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz als Natronsalz ausgeschieden wird.

Während bei der technischen Darstellung der Anthrachinonmonosulfosäure die Reaktion bekanntlich so geleitet wird, daß ein Teil des angewandten Anthrachinons unverändert bleibt, zeigte sich, daß im vorliegenden Falle ebenfalls nicht sämtliches Material wasserlöslich geworden war, aber der Rückstand erwies sich doch als schwefelhaltig und, da er nicht alkalilöslich war, konnte nichts anderes vorliegen, als das Sulfon des Methylanthrachinons. Die Eigenschaften und Analysen sprachen aber nicht für das einfache Sulfon $(C_{15}H_9O_2)_2SO_2$, sondern für ein kompliziertes Molekül von der Bruttoformel $(C_{15}H_8O_2 \cdot SO_2)_x$.

Die Alkalischmelze der Monosulfosäure lieferte ein Produkt, welches mit dem von O. Fischer erhaltenem identisch zu sein scheint. Um für einen weiteren Vergleich die Identifizierung zu erleichtern, wurde die Substanz nach der Liebermannschen Methode in ihre Acetylverbindung übergeführt. Aber auch diese zeigte nur sehr geringe Kristallisationsfähigkeit und unscharfen Schmelzpunkt.

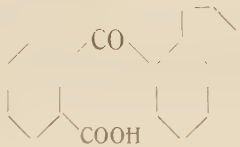
Für weitere Versuche kam als technisch billiger Kohlenwasserstoff das Naphthalin in Betracht. Hier liegt die Sache anders. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt erst bei 79—80°; man ist infolgedessen gezwungen, ein indifferentes Lösungsmittel anzuwenden, als welche bisher in der Literatur für diesen Fall Petroläther und Schwefelkohlenstoff verwandt worden sind. Mit letzterem Agens und einem Überschuß von Aluminiumchlorid hat Gabriel[1]) gearbeitet und er erhielt aus 40 g Anhydrid nur 27 g Säure, die nach seinen eigenen Angaben noch sehr unrein ist; hier scheint also die Friedel-Crafts'sche Reaktion praktisch schon ihre Anwendungsgrenze erreicht zu haben. Der Grund dafür liegt darin, daß diese höheren Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid allein in Reaktion treten, wobei sich komplizierte Zersetzungsprodukte bilden. Für das Naphthalin ist dies kürzlich von Annie Homer[2]) nachgewiesen worden, welche fand, daß sich durch die Wechselwirkung des Chlorids β,β-Dinaphthyl, Tetranaphthyl, Tetramethylerythren, sowie drei andere Verbindungen bilden.

Es wurde nun versucht, wie sich ein Gemisch eines leicht reagierenden Kohlenwasserstoffes wie Benzol oder Toluol mit Naphthalin gegen das Anhydrid und das Chlorid verhielten. Da, wie gezeigt worden ist, die drei Komponenten zunächst zu einem Additionsprodukt zusammentreten, so war die Möglichkeit gegeben, daß das

[1]) Berl. Ber. **33**, 446.

[2]) Chem. Centr. 1907, I, 66; Proc. Chem. Soc. **23**, 88; Journ. Chem. Soc. **91**, 1103—14.

anwesende Naphthalin nachträglich das zunächst in die komplexe Verbindung eintretende Benzol oder Toluol verdrängen würde. Dies ist in der Tat der Fall. Die Reaktion geht in dieser Weise sehr glatt und technisch ausführbar von statten und wurde deshalb dieses neue Darstellungsprinzip der Naphthoylbenzoesäure von der Formel



zum Patent angemeldet[1]), da es sich, wie dargetan werden wird, auch für andere Kohlenwasserstoffe realisieren läßt. Wir haben also eine Reaktion vor uns, welche von den Affinitäten der in Betracht kommenden Substanzen zueinander bedingt ist. Bezeichnen wir Anhydrid mit I, Benzol mit II, Naphthalin III, Aluminiumchlorid IV, so haben wir die Beziehungen:

III reagiert mit IV leichter oder ebenso leicht als I mit III und IV, infolgedessen geht letztere Kombination nicht glatt vor sich; I + II + IV bildet leicht und glatt die Kombination I · II · IV; I + II + III + IV reagiert ebenso vollständig unter Bildung von I · III · IV.

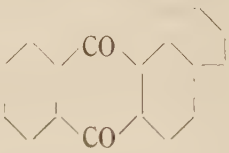
Es ist ganz auffallend, wie vorteilhaft die Naphthoylbenzoesäure unter diesen Bedingungen dargestellt werden kann, wobei also das Benzol scheinbar nur als Lösungsmittel fungiert; da sich aber unter den gleichen Bedingungen auch ebenso leicht Benzoylbenzoesäure bildet, und diese bei der neuen Reaktion höchstens spuren-

[1]) D. R. P. Nr. 193961.

weise erhalten wird, so scheint eine andere Erklärung als die hier gegebene kaum zulässig.

Für die technischen Zwecke ist die dargestellte Naphthoylbenzoesäure direkt verwendbar; um sie chemisch rein darzustellen, verreibt man sie mit der doppelten Menge Eisessig, in welcher etwaige Benzoylbenzoesäure sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur löst, und kristallisiert den Rückstand aus Toluol um.

Von Interesse ist, daß die Kondensation mittelst konzentrierter Schwefelsäure zum Naphtanthrachinon

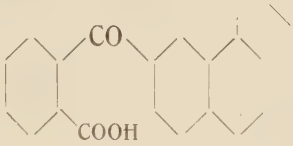


hier sehr viel leichter verläuft und sich schon bei 45—50° vollzieht.

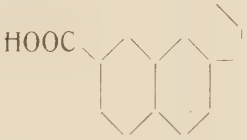
Das Vorhandensein des Naphthalinkernes macht das Naphtanthrachinon für rauchende Schwefelsäure sehr leicht angreifbar; denn es wurde gefunden, daß es von der theoretischen Menge SO_3 in Form von 20%igem Oleum schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine wasserlösliche Sulfosäure übergeführt wird.

Auch die Phenanthrylbenzoesäure läßt sich beim Verdünnen des Kohlenwasserstoffs mit Benzol recht glatt herstellen. Allerdings ist zur Gewinnung eines chemisch reinen Präparates ein wiederholtes Umkristallisieren notwendig, was wohl nicht lediglich darauf zurückzuführen ist, daß das Phenanthren des Handels nicht ganz einheitlich ist, sondern vielleicht auf eine geringe Zer-

splitterung, der die höheren Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid leicht ausgesetzt sind. Dagegen scheint die andere Möglichkeit, daß der Phthalsäurerest an verschiedenen Stellen des Phenanthrenkernes eintreten würde, nicht vorzuliegen, da einzelne Kristallisationsfraktionen nach der Reinigung dieselbe Säure lieferten, deren Konstitution

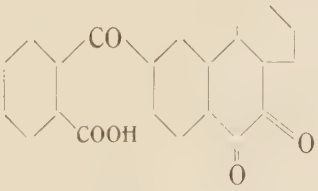


sich durch Überführung in eine von Werner[1]) beschriebene Phenanthrencarbonsäure



mittelst Alkalischmelze ermitteln ließ.

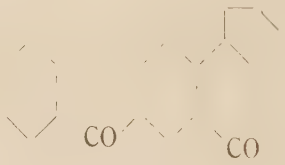
Die Überführung in die Phenanthrenchinoyl-o-benzoesäure



konnte sowohl durch Oxydation mit Chromtrioxyd und Eisessiglösung, als auch mit Kaliumpermanganat in der Kälte erzielt werden. Die Verbindung weicht in ihrem

[1]) Ann. **321**, 325.

Verhalten erheblich vom Phenanthrenchinon ab. Sie wird durch Erhitzen mit Alkali nicht verändert und zeigte auch nicht die Reaktionen eines o-Diketons. Sie hat indessen die normale Struktur, wie sich daraus ergibt, daß sie beim hohen Erhitzen in Benzoylfluorenon übergeht, wobei sich ein Molekül CO und CO_2 abspalten. Diese Verbindung hat in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit einem von M. Fortner[1]) beschriebenen Benzoylfluorenon. Nun hat aber diese Substanz nach einer neueren Publikation desselben Autors[2]) die folgende Konstitution:



Wie ersichtlich, ist diese Angabe nicht in Einklang zu bringen mit der vorhin erwähnten Bildung der Phenanthrencarbonsäure, da hier die Carboxylgruppe an anderer Stelle sitzt und es wird ein direkter Vergleich der hier beschriebenen Präparate mit denen der genannten Forscher nötig sein, um den Widerspruch aufzuklären.

Das Anthracen kondensiert sich ebenfalls sehr leicht in gewünschter Weise, aber es gelang nicht, die Anthracylbenzoesäure kristallisiert zu erhalten. Vielleicht erfolgt hier der Eintritt des Phthalsäurerestes am Mesokohlenstoff entsprechend der Formel

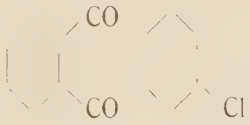
---

[1]) Monatshefte **23,** 926.
[2]) Monatshefte **25,** 444.

denn die Substanz wird von Chromsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht unter Bildung von Anthrachinon gespalten.

Ungünstiger noch gestalteten sich die Verhältnisse beim Reten. Schon beim Phenanthren machte sich die zersplitternde Wirkung des Aluminiumchlorids geltend, hier aber bei dem Vorhandensein fetter Seitenketten so bedeutend, daß es nicht gelang, das Kondensationsprodukt in eine brauchbare Form überzuführen.

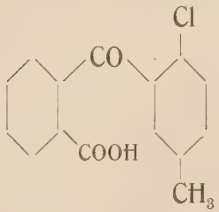
Durch das D. R. P. 75288 (Höchster Farbwerke, G. Heller) ist bekannt geworden, daß auch Chlorbenzol in derselben Weise mit Phthalsäureanhydrid sich kondensieren läßt. Die Säure geht bei der Kondensation mittelst Schwefelsäure in β-Chloranthrachinon



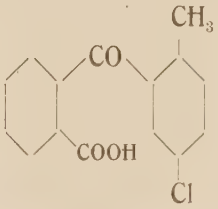
über, wodurch es wahrscheinlich wird, daß sie der Toluylbenzoesäure analog konstituiert ist, daß also die Kondensation in p-Stellung zum Halogen stattgefunden hat.

Es zeigte sich dann, daß auch beim p-Chlortoluol die Reaktion ausführbar ist. Natürlich braucht man bei

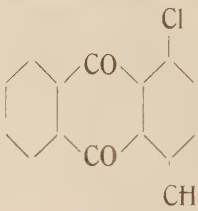
diesen flüssigen Kohlenwasserstoffen Benzol zur Übertragung der Umsetzung nicht anzuwenden. Für die Konstitution der erhaltenen Säure ergeben sich noch zwei Möglichkeiten



und



zwischen denen durch das Experiment nicht entschieden werden konnte, da bei der Alkalischmelze wieder Spaltung eintrat. Dagegen kann die Formel des durch Kondensation entstandenen Chlormethylanthrachinons



nicht zweifelhaft sein, da hier infolge der p-Stellung von Chlor- und Methylgruppe eine Isomerie nicht möglich ist.

Der Chlortoluylbenzoesäure entspricht eine p-Chlorcarboxybenzoylbenzoesäure, welche durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht. Auffallenderweise war es nicht möglich, diese Verbindung in die Chloranthrachinoncarbonsäure überzuführen und auch im Chlormethylanthrachinon erwies sich die Methylgruppe gegen oxydierende Mittel außerordentlich resistent.

Gleich günstig in bezug auf den glatten Verlauf der Kondensation und die erhaltene Ausbeute gestalteten

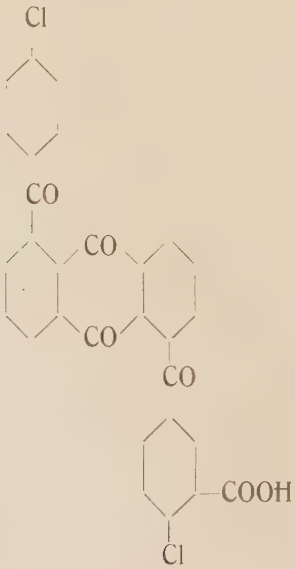
sich die Versuche beim o-Chlortoluol. Für die Konstitution der entstehenden Säure sind hier drei Möglichkeiten vorhanden, je nachdem das Chlor in o-, m- oder p-Stellung zur Ketongruppe tritt, zwischen denen zu entscheiden auch hier nicht möglich war. Zwar findet in der Alkalischmelze keine Abspaltung des Kohlenwasserstoffes statt, aber es konnten auch keine charakterisierten Produkte erhalten werden.

Bei dem Kondensationsprodukt, dem o-Chlormethylanthrachinon, welches nach bewährter Methode mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, sind auch noch zwei Isomere möglich. Da es nicht gelang, die Verbindung zur Carbonsäure zu oxydieren, um nachher die Carboxylgruppe abzuspalten, so kann eine nähere Auswahl zwischen der α- oder β-Stellung des Halogens nicht erfolgen.

Bemerkenswert ist das Verhalten der oxydierten Verbindung, der o-Chlorcarboxylbenzoyl-o-benzoesäure. Sie wurde mittelst Kaliumpermanganat ohne Schwierigkeiten erhalten und bleibt nach dem Lösen in 50%iger Essigsäure auch auf Zugabe von mehr Wasser klar gelöst, scheidet sich dann aber allmählich sehr vollständig in gut ausgebildeten schiefseitigen Prismen mit einem Molekül Wasser ab.

Besser wie bei der p-Säure gestalteten sich hier die Versuche, die Substanz zu kondensieren, um zu einer Chloranthrachinoncarbonsäure zu gelangen. Die Versuche verliefen am günstigsten als die Verbindung im Paraffinbade auf 260–280° erhitzt wurde; eine Gasentwicklung in der geschmolzenen Substanz zeigte, daß jetzt Reaktion

eintrat. Es erwies sich als vorteilhaft, die Schmelze mit überschüssiger Natriumacetatlösung heiß zu digerieren. Das Ganze geht dabei in Lösung und beim Abkühlen scheidet sich die neue Verbindung als Natronsalz ab, während die unveränderte Substanz in Lösung bleibt. Trotz dieser bequemen Reinigungsmethode wurde die freie Säure nur in amorpher Form erhalten. Diese Eigenschaft, deren Vorhandensein dadurch bestätigt wurde, daß bei der Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Aceton eine Erhöhung nicht erfolgte, läßt auf die sehr komplizierte Struktur der Substanz schließen; die Analysen, die infolge der Eigenschaften nur angenäherte Resultate gaben, deuten darauf hin, daß gleichzeitig mit der Wasserabspaltung auch Kohlensäure ausgetreten ist und zwar auf je zwei Moleküle Substanz ein Molekül Kohlendioxyd. Der einfachste Formelausdruck wäre dafür



wobei die Stellung der Substituenten unbestimmt ist. Das Interessante an der Substanz, was zur Darstellung analoger und kristallisierbarer Verbindungen auffordert, ist ihr Verhalten gegen Alkalien. Sie löst sich darin nämlich mit blauer Farbe und roter Fluoreszenz, ein Verhalten, welches in der Formel noch keinen genügenden Ausdruck findet; da die Verbindung nur eine Carboxylgruppe enthält, so sollte ihre Affinität gegen Alkali durch Natriumacetat schon befriedigt sein. Man muß also entweder annehmen, daß die Substanz ein noch höheres Molekül besitzt oder daß in ihr eine Analogie mit Alizarin vorliegt, daß also die Gruppe

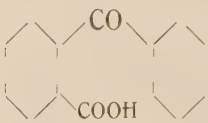
Cl

COOH

in einem Anthrachinonkerne sich unter Umständen mit derselben Farbe löst wie die beiden Hydroxyle in o-Stellung. Jedenfalls ist für den ersteren Fall nicht ersichtlich, wodurch der Farbstoffcharakter der Verbindung bedingt ist.

II. Experimenteller Teil.

Benzoyl-o-benzoesäure).[1]



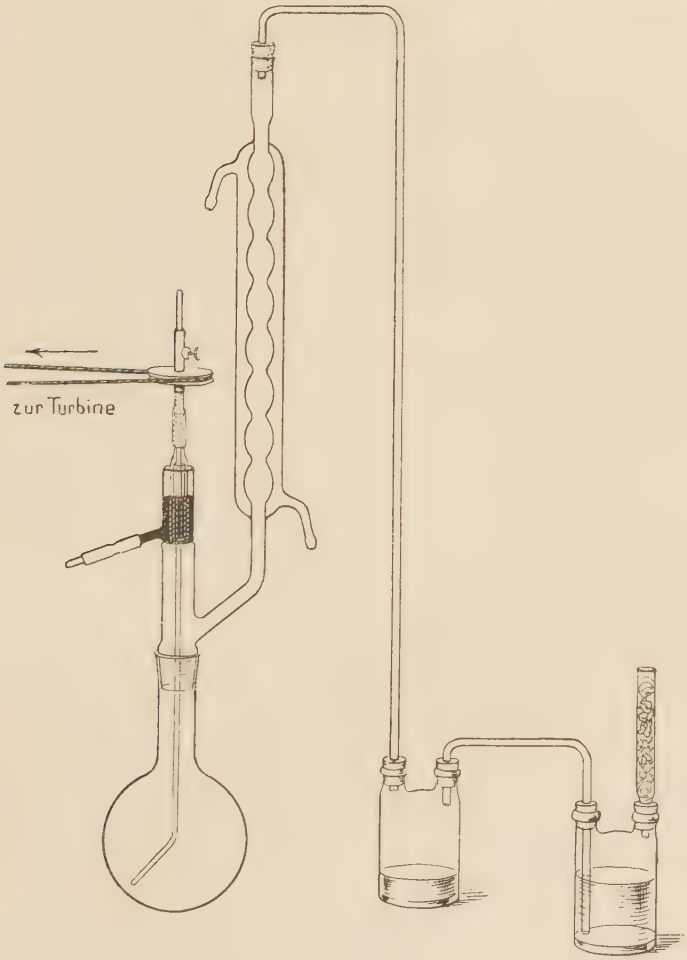
Ausgehend von den bereits erwähnten Versuchen von G. Heller[2]) wurde zunächst die Ausbeute von Benzoyl-o-benzoesäure in mehreren Versuchen bestimmt.

Versuch I: In einem $^3/_4$ Liter-Kolben wurden 50 g Phthalsäureanhydrid und 175 g Benzol eingewogen und zu dem Gemisch 100 g sublimiertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Um einesteils die Feuchtigkeit der Luft von dem Reaktionsprodukt abzuhalten, andernteils aber auch, um die entweichende Menge HCl, sowie die erhaltene Menge Benzoyl-o-benzoesäure genau zu bestimmen, bedient man sich eines besonders für diesen Zweck konstruierten Apparates (siehe die Zeichnung), bei dem durch Schliffe zwischen Kolben und Kühler, sowie durch einen Quecksilberverschluß der Eintritt von Feuchtigkeit unmöglich gemacht wird.

[1]) Die nach F. Meyer (Monatshefte **25,** 1130) den freien o-Ketonsäuren zukommende Laktonformel kann für die vorliegende Untersuchung unberücksichtigt gelassen werden.

[2]) Z. f. angew. Chem. XIX, 669 ff.

In den Kolben ist außerdem ein Rührer eingeführt, damit das Reaktionsgemisch während des Verlaufes der



Reaktion gleichmäßig mit einander vermengt wird. Setzt man nun den Rührer in Bewegung, so geht das Phthalsäureanhydrid sehr bald in Lösung; nach kurzer Zeit

beginnt unter schwacher Selbsterwärmung HCl-Entwicklung. Nach Verlauf von 2 Stunden wurde die Erwärmung mit Hilfe eines Ölbades stündlich um 6° erhöht. Als die Temperatur nach 9stündigem Erhitzen 75° betrug, hatte die Salzsäureentwicklung fast aufgehört und die Reaktion konnte als beendet angesehen werden. Bei dem Versuch entstehen zwei Schichten: die untere, welche das Reaktionsprodukt enthielt, ist braungefärbt und zähflüssig, darüber befindet sich das gelb gefärbte überschüssige Benzol. Der Kolben, der das Reaktionsgemisch enthielt, wurde nun aus dem Ölbad entfernt und durch einen Scheidetrichter 70 ccm Wasser allmählich eingeführt, wodurch die Masse sich bedeutend erwärmte und sich in ein gelbes Harz verwandelte. Das Benzol wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben und die wässerige Schicht abgegossen, aus welcher unveränderte Phthalsäure in Menge von 1,8 g durch Ansäuern zurückgewonnen wurde. Der zurückbleibende gelbe Kuchen wurde nun mit Sodalösung 4—5 Stunden im Dampfstrom behandelt, bis sich die Aluminiumverbindung der Benzoyl-o-benzoesäure in benzoylbenzoesaures Natrium und Tonerde umgesetzt hatte. Aus der filtrierten und gut nachgewaschenen Flüssigkeit wird die organische Säure durch Salzsäure in der Hitze als weißes Öl ausgefällt, welches alsbald kristallisiert, und die filtrierte Säure dann bei 90° getrocknet.

Die Ausbeute betrug 71,5 g = 93,6% der Theorie. Bringt man die wiedergewonnene Phthalsäure in Rechnung, so ist die Ausbeute 97,3% der Theorie.

Versuch II: Um feststellen zu können, ob die Erwärmung des Reaktionsgemisches auf die Ausbeute von Einfluß ist, wurde der eben beschriebene Versuch nochmals in der gleichen Weise wiederholt, dabei aber das Reaktionsgemisch nicht erwärmt, sondern nur 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in lebhafter Bewegung erhalten. Der Versuch wurde dann abgebrochen, da die weitere Reaktion zu langsam vor sich ging; noch vorhandenes Aluminiumchlorid zeigte, daß die Umsetzung nicht ganz beendet war. Bei der Verarbeitung wurden 5,7 g Phthalsäure und 60,5 g = 79,2% der Theorie Benzoylbenzoesäure erhalten. Wie man sieht, läßt sich die Reaktion bei genügend langem Rühren auch bei Zimmertemperatur fast zu Ende führen.

Versuch III: Mit gepulvertem Aluminiumchlorid, sonst wie Versuch II, ergab 69,4 g Benzoylbenzoesäure = 90,8% der Theorie.

Es wurde dann Versuch I nochmals wiederholt und die Menge der aufgefangenen Salzsäure dadurch der in Wirklichkeit entbundenen näher gebracht, daß zum Schluß Luft durch die Reaktionsmasse durchgesogen wurde. Die Titration ergab jetzt 0,87 Molekül HCl, so daß damit die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß ein Molekül HCl tatsächlich bei der Reaktion in Freiheit gesetzt wird.

Bei einem weiteren Versuch, der unter sorgfältigem Abschluß vor Feuchtigkeit durch ein vor den Woulff-schen Flaschen eingeschaltetes Chlorcalciumrohr vorgenommen wurde, ergab sich als abgespaltene Menge HCl 0,93 Molekül; wird der Zutritt von Feuchtigkeit

nicht peinlich verhindert, so werden stets größere Mengen HCl entbunden.

Nitrobenzoyl-o-benzoesäure.

22,6 g Benzoyl-o-benzoesäure wurden in der sechsfachen Menge konzentrierter H_2SO_4 gelöst und unter Umrühren und guter Kühlung 8 g 90%ige Salpetersäure allmählich durch einen Tropftrichter hinzugegeben und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, die amorph ausfallende Säure wird allmählich hart und durch Verreiben mit Chloroform kristallinisch. Aus Toluol kristallisiert die Säure in feinen Nadeln vom Smp. 186° bis 187°.

Eigenschaften: Die Substanz ist leicht löslich in heißem Chloroform und Alkohol, mäßig leicht in Toluol und Äther, schwer in Ligroin; sie kristallisiert aus Toluol mit Kristalltoluol, welches beim Trocknen oberhalb 100° entweicht.

Analyse der getrockneten Substanz:

0,1830 g Sbst.: 8 ccm N (Temp.: 17°, 748 mm).

$C_{14}H_9O_5N$ Ber. N 5,17

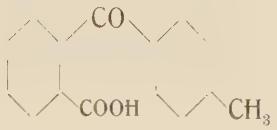
Gef. N 5,48.

Da die Verbindung nur zur Charakterisierung der Benzoyl-o-benzoesäure dargestellt wurde, unterblieben Versuche zur Ermittlung der Konstitution.

Reaktionen zur Darstellung einer Dinitrobenzoyl-o-benzoesäure gaben kein befriedigendes Resultat. Weder mit Salpetersäure, noch mit Salpeter- und Schwefelsäure

konnten aus Benzoyl-o-benzoesäure und dem Mononitroderivat kristallisierte Verbindungen erhalten werden.

p-Toluyl-o-benzoesäure.



In Anlehnung an die Darstellung der Benzoyl-o-benzoesäuren wurden für die Gewinnung der Toluyl-o-benzoesäure folgende Mengenverhältnisse angewandt:

50 g Phthalsäureanhydrid,
100 g Aluminiumchlorid,
200 g Toluol.

Versuch I. Das Aluminiumchlorid wurde gepulvert und zuletzt hinzugefügt. Es trat sofort lebhafte Salzsäureentwicklung ein und das Gemisch erwärmte sich von selbst auf über Handwärme. Die Reaktionsmasse nahm eine olivgrüne Farbe an, auch bildeten sich zwei Schichten, von denen die untere dunkel und sirupartig war. Weitere Wärmezufuhr unterblieb. Nach 10 Stunden wurde die Masse in vorhin beschriebener Weise aufgearbeitet, wobei keine abweichenden Erscheinungen auftraten. Die p-Toluyl-o-benzoesäure wurde heiß aus dem Natriumsalz ausgefällt und nach dem Trocknen 79 g wasserfreie Verbindung — 97% der Theorie erhalten, neben 3,2 g Phthalsäure. Die Reaktion geht also schon bei gewöhnlicher Temperatur praktisch zu Ende, wie denn schon die lebhaftere Erwärmung zu Beginn zeigte,

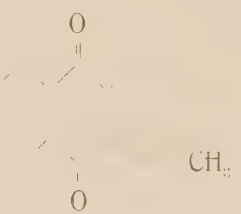
daß die Affinität der Reagentien zueinander bei Anwendung von Toluol größer ist als bei Benzol.

Versuch II. Bei gleichen Mengen der angewandten Substanzen wurde allmählich die Temperatur der Reaktionsmasse auf 75° gesteigert, aber damit kein wesentlich anderer Effekt erzielt. Ausbeute 80,5 g p-Toluyl-o-benzoesäure = 98% der Theorie.

Versuch III. Er wurde wie Versuch II angestellt, aber nur 50 g Aluminiumchlorid genommen = 55% der theoretisch nötigen Menge, und die Masse allmählich bis auf 75° erwärmt. Es wurden wiedergewonnen 10,7 g Phthalsäure, außerdem 40 g Toluylbenzoesäure = 48,5% der Theorie (beziehungsweise 97% auf das angewandte Al_2Cl_6 bezogen) erhalten.

Bei diesem Versuch wurde auch das mit Wasserdampf übergetriebene Toluol aufgefangen, mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Der konstante richtige Siedepunkt zeigte, daß keinerlei Veränderung vor sich gegangen war.

β-Methylanthrachinon.



Zur Überführung in β-Methylanthrachinon wurde ein Teil Säure in neun Teilen Schwefelsäure mit 20%igem

SO_3-Gehalt gelöst und anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die gelbe Lösung verändert dabei die Farbe kaum; beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein reines Produkt ab und die verdünnte Schwefelsäure ist farblos. Technisch läßt sich dieses Methylanthrachinon direkt verwenden; es wurde behufs Analyse nur aus Alkohol oder auch aus Eisessig umkristallisiert und so in fast farblosen, langen Nadeln erhalten.

Analyse:

0,1716 g Substanz 0,5132 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_2$ Ber. C 81,08 H 4,50
Gef. C 81,56 H 4,58.

Methylanthrachinonmonosulfosäure.

Ein Teil Methylanthrachinon wurde mit der $2^1/_2$-fachen Menge 20%igen Oleums eine Stunde auf 160—165° erhitzt. Die schwefelsaure Lösung, deren rotgelbe Farbe unverändert blieb, war nur zum Teil in eine wasserlösliche Sulfosäure verwandelt. Es wurde deshalb nach dem Eingießen in Wasser filtriert, und die Lösung mit Kochsalz versetzt, worauf sich das Natronsalz kristallisiert abschied. Zur Reinigung wurde dasselbe in Wasser aufgenommen und mit dem 3—4 fachen Volumen Alkohol versetzt; nach mehrstündigem Stehen wurde von dunklen Flocken filtriert, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und durch Zugabe von Chlornatrium das Salz der Methylanthrachinonsulfosäure abgeschieden, welches sich in schwach grünlichen Kristallkörnern abschied. Die

Verbindung wurde durch Nachwaschen mit verdünnter Salzlösung und Alkohol rein erhalten.

Analyse:

0,1770 g Substanz gaben 0,0366 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_9O_5SNa$ Ber. Na 7,1
Gef. Na 6,7.

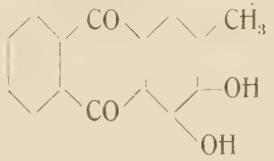
Methylanthrachinonsulfon.

Der in Wasser unlösliche Rückstand von der Sulfurierung des Methylantrachinons erwies sich als schwefelhaltig. Zur Reinigung wurde das Produkt mehrfach aus der ca. 300fachen Menge Eisessig umkristallisiert, in dem es ziemlich schwer löslich ist und sich beim Erkalten in kleinen kristallinischen farblosen Flocken abscheidet. Die Verbindung schmilzt erst oberhalb 300° und ist sehr schwer löslich in heißem Toluol, Alkohol, Aceton, leichter in Nitrobenzol. Die Analysen der Substanz, welche am besten auf die Formel $(C_{15}H_8O_2 \cdot SO_2)_x$ stimmten, fielen nicht genügend scharf aus, da die Verbindung trotz dreimaligen Umkristallisierens noch erhebliche Mengen Asche enthielt. Von Alkali wird die Substanz nicht gelöst.

Methylalizarin.

Ein Teil methylanthrachinonmonosulfosaures Natrium wurde mit der $5^1/_2$fachen Menge Wasser, $6^1/_2$ Teilen Ätznatron und $^1/_3$ Teil Salpeter ca. 9 Stunden im Eisenrohr auf 185 -190° erhitzt. Die Schmelze zeigte dann

eine intensiv blaue Farbe. Sie wurde mit Wasser verdünnt und der Farbstoff mit Salzsäure gefällt; er schied sich in ziemlich dunkel gefärbten Flocken ab. Zur Reinigung wurde die getrocknete Substanz im Soxhletschen Apparat mit Benzol extrahiert, wobei sie sich mit der Färbung des gewöhnlichen Alizarins im unteren Kolben ansammelte. Auffallend war das geringe Kristallisationsvermögen der Substanz, die im übrigen die Eigenschaften der von O. Fischer dargestellten Verbindung zeigte. Nun hat später Fraude[1]) durch Verschmelzen von Bromoxymethylanthrachinon mit Ätzkali ein Methylalizarin erhalten, dem eindeutig die Konstitution



zukommt und welches er als identisch mit dem von O. Fischer dargestelltem bezeichnet. Da Fraudes Präparat sich aber durch eine große Kristallisationsfähigkeit auszeichnet, so muß die Identität dieser Substanz in Frage gestellt werden.

Zur weiteren Charakterisierung wurde deshalb das erhaltene Methylalizarin durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat in die Acetylverbindung übergeführt, die durch Behandeln mit Wasser isoliert wurde. Auch diese Substanz zeigte nur geringe Neigung zur Kristallisation. Sie war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich,

[1]) Ann. **202**, 166.

leicht in Eisessig und kristallisierte nach Zusatz von Wasser, konnte aber nicht auf einen konstanten Schmelzpunkt gebracht werden.

α-Naphthoyl-o-benzoesäure.

Um Naphthalin mit dem Anhydrid und Aluminiumchlorid in glatter Weise in Reaktion zu bringen, wurde zunächst versucht, ob bei Anwendung von einem Molekül Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel bessere Resultate erhaltbar seien, als sie nach den Literaturangaben erzielt werden; aber die bald nach Beginn der Reaktion eintretende Schwarzfärbung zeigte, daß auch unter dieser Bedingung die Reaktion zwischen Naphthalin und Chlorid allein in beträchtlichem Maße vor sich ging. Bei der Aufarbeitung wurde dann auch eine Säure erhalten, welche sehr unrein und technisch nicht brauchbar war. Der Ersatz des Schwefelkohlenstoffs durch Petroläther ergab kein besseres Resultat. Dagegen lieferte Benzol als Verdünnungsmittel bezw. Lösungsmittel für das Naphthalin die günstigsten Ergebnisse.

Versuch I: 50 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 65 g ($1^1/_2$ Molekül) Naphthalin geschmolzen, nach dem Erkalten gepulvert und in dem beschriebenen Apparate unter Zugabe von 115 g Benzol zur Reaktion gebracht. Die Reaktion setzte außerordentlich lebhaft ein, so daß

im Anfange derselben außen mit Eis gekühlt wurde. Die Masse verflüssigte sich bald, färbte sich nur mäßig dunkel und die Reaktion wurde durch fortwährendes Rühren bei Zimmertemperatur weitergeführt, wobei lebhafte Salzsäureentwicklung zu beobachten war. Nach 8 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, das Produkt mit Wasser zersetzt und die Kohlenwasserstoffe mit Dampf abdestilliert. Die weitere Bearbeitung war dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen; die Naphthoylbenzoesäure wurde ausgefällt und 92 g = 97 % der Theorie neben 3 g Phthalsäure erhalten. Die Reaktion war also schon bei Zimmertemperatur praktisch vollständig vonstatten gegangen.

Versuch II: Derselbe wurde mit denselben Materialien wie Versuch I ausgeführt, nur wurde die Kühlung im Anfang unterlassen und die Masse schließlich auf 75° erwärmt. Es zeigte sich, daß dies auf den Verlauf der Reaktion keinen Einfluß hatte. Die Ausbeute war dieselbe, 92 g Naphthoylbenzoesäure, neben 2,8 g Phthalsäure.

Zu bemerken ist, daß das Produkt technisch keiner weiteren Reinigung bedarf und direkt auf Naphtanthrachinon verarbeitet werden kann.

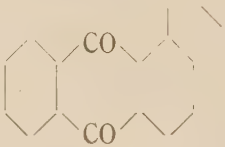
Zur Darstellung der chemisch reinen Säure wurden 20 g des erhaltenen Rohproduktes fein gepulvert, mit 40 g Eisessig in einer Porzellanschale verrieben, filtriert, mit 5 g Eisessig nachgewaschen und der Rückstand getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Toluol wird die Verbindung in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 179° erhalten. Die Eisessiglösung enthält neben geringen Mengen Benzoylbenzoesäure viel Naphthoylbenzoesäure.

Indessen scheint diese Reinigungsmethode die beste und bequemste zu sein, da bei der jetzt leichten Zugänglichkeit des Präparates der Verlust nicht in Betracht kommt.

Versuche, ein einheitliches Nitroderivat der Naphthoylbenzoesäure darzustellen, führten zu keinen befriedigenden Resultaten.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in heißer Eisessiglösung bleibt die Naphthoylbenzoesäure größtenteils unverändert.

α-β-Naphtanthrachinon.



Die Darstellung des Naphtanthrachinons läßt sich in der Weise bequem durchführen, daß man ein Teil Säure in zehn Teilen konzentrierter Schwefelsäure einträgt, welche mit violettroter Farbe löst und dann 9—10 Stunden auf 45—50° erwärmt, wobei die Nüance nach gelb hin umschlägt. Die Masse wird in Wasser gegossen, filtriert, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 75% der angewandten Säure. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wird die Substanz ganz rein vom Schmelzpunkt 167° erhalten.

Die Wasserabspaltung kann ferner, wie sich dann zeigte, auch ohne Kondensationsmittel durch Erhitzen im Paraffinbade auf 275° bewirkt werden. Bequemer ist es, die Naphthoylbenzoesäure im Fraktionskölbchen über freier Flamme zu erhitzen; zunächst destilliert

Wasser über, und wenn die Blasenbildung nachläßt, zeigt das Auftreten gelber Dämpfe, daß die Chinonbildung erfolgt ist. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Eisessig aufgelöst und liefert ein fast reines Produkt, welches nur einer nochmaligen Kristallisation bedarf.

Die Nitrierung der Substanz, welche zweckmäßig durch Eintragen in die achtfache Menge Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) und nachheriges $^1/_4$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen wird, ergibt ein gut kristallisierendes Produkt. welches aber nicht einheitlich ist, weshalb die weitere Untersuchung unterblieb.

α-β-Naphtanthrachinonmonosulfosäure.

Zur Darstellung derselben wurden 1,3 Teile des Chinons in 2,1 Teile Schwefelsäure mit 20 % SO_3-Gehalt (20 % Oleum der Technik) langsam eingetragen, welche mit dunkeloliver Farbe löst. Die Reaktion vollendet sich bei Zimmertemperatur und liefert eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure; auf Zusatz von Chlorkaliumlösung fällt das Kaliumsalz in gelben Flocken aus. Dieselben werden filtriert und in heißem Wasser gelöst; nach Zusatz von wenig Chlorkalium scheidet sich das Salz beim Erkalten in einheitlichen Nadeln aus und wird durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein erhalten.

0,2219 g Sbst. gaben 0,0505 g K_2SO_4.
0,2154 g Sbst. gaben 0,4578 g CO_2 und 0,049 g H_2O.

$C_{14}H_9O_2 \cdot SO_3K$ Ber. C 57,44 H 2,39 K 10,37.
Gef. C 57,96 H 2,52 K 10,20.

Versuche, dieses Salz mit Alkali zu verschmelzen, um eine dem Alizarin analoge Substanz zu erhalten, führten nur zu nicht kristallisierenden Produkten, ebenso waren die Versuche zur Darstellung von Nitrosulfosäuren erfolglos.

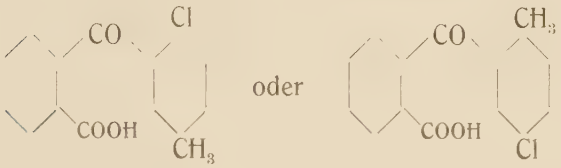
Anthracylbenzoesäure.

Die Darstellung dieser Verbindung schließt sich im allgemeinen an die der Säure aus Phenanthren an. Es wurden dieselben Mengenverhältnisse angewandt, nur mußte die Hälfte mehr Benzol als Lösungsmittel genommen werden, um eine durchgehende Verflüssigung der Masse herbeizuführen. Bemerkenswert ist ferner die rotviolette Farbe des Reaktionsgemisches. Die bei der Aufarbeitung erhaltene Säure, deren Ausbeute nichts zu wünschen übrig ließ, war in allen Fällen amorph; auch dann, wenn das Benzol durch Toluol ersetzt wurde. Es gelang auch nicht durch irgendwelche Mittel, die Verbindung in eine kristallisierte Form überzuführen, was um so bedauerlicher ist, da die Verbindung eine eigenartige lose Verkuppelung von Anthracen mit Phthalsäure darstellt. Durch Kochen der alkalischen Lösung findet keine Veränderung der Säure statt; löst man dieselbe aber in Eisessig und setzt bei Zimmertemperatur Chromtrioxyd, in demselben Reagens gelöst, hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit schon die Abscheidung von Anthrachinon, wodurch so anscheinend vollständig das Anthracen abgespalten wird.

Die Versuche zur Darstellung der Retylbenzoesäure, welche in analoger Weise unter Zugabe von Benzol an-

gestellt wurden, können übergangen werden, da die gebildete Säure nur in Form eines nicht kristallisierenden Harzes erhalten wurde.

p-Chlortoluyl-o-benzoesäure.



Zur Darstellung der Säure wurden 50 g Phthalsäureanhydrid mit 100 g Aluminiumchlorid und 200 g Chlortoluol in der beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Die Umsetzung ging glatt vonstatten und bot keine bemerkenswerten neuen Erscheinungen; zum Schluß resultierte nach dem Erwärmen auf 75° eine einheitliche rotbraun gefärbte Flüssigkeit, die bei der Aufarbeitung 69 g Rohsäure neben 6,5 g Phthalsäure lieferte. Nach dem Digerieren mit der doppelten Menge Benzol blieben 58 g Substanz, die dann mehrmals aus der 4—5fachen Menge heißen Benzols umkristallisiert wurden bis zum konstanten Schmelzpunkt 164—165°.

Die Verbindung kristallisierte in Knollen, die aus feinen Nadeln bestehen, und ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, in der Wärme auch in Chloroform und Äther, schwer in Ligroin.

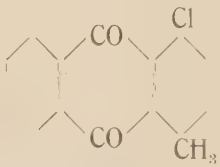
Analyse:

0,114 g Sbst. gaben 0,274 g CO_2 und 0,0422 g H_2O
0,2138 g Sbst. gaben 0,0741 g AgCl.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$	Ber.	C 65,57	H 4,01	Cl 12,92
	Gef.	C 65,55	H 4,11	Cl 12,76.

Versuche, die Konstitution der Verbindung durch die Alkalischmelze zu ermitteln, mißlangen, da hierbei Abspaltung von Chlortoluol eintrat.

1-Chlor-4-methylanthrachinon.



Die Kondensation der Säure erfolgt glatt durch Eintragen der Säure in die achtfache Menge 20%igen Oleums und 1—2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach dem Eingießen in Wasser resultiert die Substanz als schwach gelbes Produkt, welches noch mit verdünnter Natronlauge behandelt wurde. Ausbeute 4,4 g aus 5 g Säure. Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig, sowie Alkohol in zollangen, dünnen Nadeln vom Smp. 164°.

Analyse:

0,1354 g Sbst. gaben 0,3454 CO_2 und 0,0416 H_2O.

$C_{15}H_9O_2Cl$ Ber. C 70,18 H 3,51
Gef. C 69,57 H 3,43.

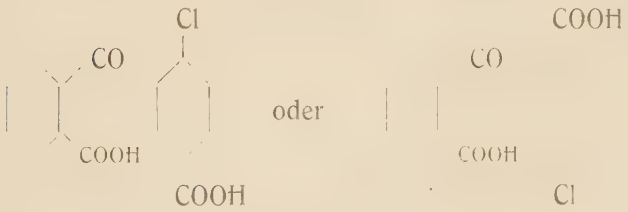
Die Chlorbestimmung war nach Carius kaum ausführbar, da ein Teil der Substanz bei 300° unzersetzt blieb.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, mäßig leicht auch in Aceton und Alkohol, sehr schwer in Äther

und Ligroin, und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit rötlich gelber Farbe aufgenommen.

Gegen Oxydationsmittel ist die Substanz außerordentlich beständig und es gelang infolgedessen nicht, sie in die Carbonsäure überzuführen. Chromtrioxyd in Eisessig wirkte auch bei längerem Kochen nicht, ebensowenig Kaliumpermanganat. Salpetersäure blieb in verdünntem Zustand ebenfalls ohne Einfluß, während konzentrierte Säure ein Gemisch von alkaliunlöslichen Nitrokörpern erzeugte.

p-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure.



Die p-Chlortoluylbenzoesäure wurde in Alkali gelöst und nun so lange Kaliumpermanganat zugegeben, bis die Färbung auch auf dem Wasserbad längere Zeit beständig blieb. Es wurde dann mit Alkohol entfärbt und nach dem Filtrieren die Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch die Säure in amorpher Form ausfällt. Beim Erwärmen mit Benzol wird sie bald kristallinisch. Zur Reinigung wird sie zunächst mit der zehnfachen Menge Benzol ausgekocht und dann in heißem Essigäther gelöst; nach dem Konzentrieren kristallisiert sie dann als feines Kristallpulver. Durch nochmaliges Umlösen wird der konstante Schmelzpunkt 234—36° erreicht.

Analyse:

0,2232 g Sbst.: 0,4852 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.

$C_{15}H_9O_3Cl$ Ber. C 59,11 H 2,95
Gef. C 59.29 H 3,20.

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform und Ligroin. Auch hier führte die Konstitutionsbestimmung durch Alkalischmelze nicht zu befriedigenden Resultaten.

Auch die Versuche zur Darstellung der Chloranthrachinoncarbonsäure verliefen resultatlos. Rauchende Schwefelsäure wirkt erst bei sehr hoher Temperatur ein, ohne Kondensation herbeizuführen.

o-Chlortoluyl-o-benzoesäure.

Der Ansatz entsprach genau dem bei der Kondensation des p-Chlortoluols angewandten. Die Masse verflüssigte sich sehr bald und wurde dann beim Erhitzen allmählich zähe, sodaß der Rührer schließlich stehen blieb. (Das entsprechende p-Produkt war auch in der Hitze flüssig.) Die Ausbeute betrug 67,5 g Rohprodukt aus 50 g Phthalsäureanhydrid, welches durch Kristallisation aus Toluol gereinigt wurde.

Zum zweiten Male wurde die Säure aus Benzol umgelöst, woraus sie sich in Knollen vom Schmelzpunkt 182—83° abschied. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, bei Erwärmen auch in Eisessig, schwerer in Äther und kaum in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

Analyse:

0,1596 g Sbst.: 0,3834 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

$C_{15}H_{11}O_3Cl$ Ber. C 65,57 H 4,01
Gef. C 65,52 H 4,02.

Bei der zur Ermittlung der Konstitution angestellten Alkalischmelze fand im Gegensatz zur p-Verbindung keine Abspaltung von Chlortoluol statt; indessen konnten auch keine kristallisierenden Substanzen gewonnen werden.

o-Chlormethylanthrachinon.

Durch Eintragen der Säure in die achtfache Menge 20%igen Oleums und 1—2 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erfolgt die Kondensation in glatter Weise. (Erhalten 90% des angewandten Materials.) Durch Eingießen in Wasser und Aussüßen mit verdünntem Alkali wird die Substanz fast farblos erhalten und durch Kristallisation aus Eisessig gereinigt. Für die Analyse wurde die Verbindung nochmals aus der ungefähr 500 fachen Menge Alkohol umkristallisiert und so in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 213° erhalten.

Analyse:

0,1652 g Sbst.: 0,4244 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.

$C_{15}H_9O_2Cl$ Ber. C 70,02 H 3,51
Gef. C 70,06 H 3,69.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Aceton. Durch Kochen mit Chrom-

trioxyd in essigsaurer Lösung wird sie nicht verändert. Die Nitrierung lieferte kein einheitliches Produkt. Als ein Molekül Chinon in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ein Molekül Salpetersäure in Form von Nitriersäure zugegeben wurde, begann schon nach einiger Zeit die Abscheidung von farblosen Nadeln, die über Glaswolle abgesogen wurde. Das Produkt war aber nicht einheitlich und nicht leicht zu trennen; auch das in der Schwefelsäure noch gelöste Nitroderivat war ein Gemisch.

o-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure.

Die Oxydation der wässrigen Lösung des Alkalisalzes der o-Chlortoluyl-o-benzoesäure erfolgte mittelst Kaliumpermanganat in der Wärme und wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die beim Ansäuern zuerst ölig ausfallende Säure wurde beim Erwärmen in der Flüssigkeit sehr bald kristallinisch; aus 5 g wurden 5,2 g erhalten. Zur Reinigung wurde die feingepulverte Substanz zunächst mit Benzol ausgekocht, dann in 50% iger Essigsäure in der Wärme gelöst und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Beim Stehen der klaren Flüssigkeit schieden sich dann allmählich wasserhelle, schiefe Rhomboeder von mehreren Millimetern Länge ab. Die Substanz enthält ein Molekül Wasser, welches oberhalb 110° entweicht; das Produkt wird dann wieder fest, beginnt gegen 184° von neuem zu sintern und ist gegen 188° klar geschmolzen.

Analysen:

0,1343 g Sbst. verloren bei 120° 0,074 g H_2O
0,1364 g Sbst. gaben 0,2801 g CO_2 und 0,0366 g H_2O.

$C_{15}H_9O_5Cl + H_2O$ Ber. C 55,82 H 3,41 H_2O 5,58
Gef. C 56,00 H 2,98 H_2O 5,51.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Chloroform.

Kondensation der o-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure.

Eine Reaktion erfolgte, als die Substanz im Paraffinbad auf 260—280° erhitzt wurde; es sublimierte etwas Phthalsäureanhydrid und die Schmelze, welche langsam Blasen entwickelte, färbte sich allmählich schwach gelb. Nach beendigter Reaktion wurde sie mit mäßig konzentrierter Natriumacetatlösung erhitzt, wobei allmählich das Ganze in Lösung ging. Die filtrierte Flüssigkeit scheidet beim Stehen, eventuell nach Zugabe von konzentrierter Natriumacetatlösung, ein Natriumsalz in farblosen amorphen Flocken ab, die abgesogen und zur Reinigung zweckmäßig nochmals in Wasser gelöst und mit konzentrierter Natriumacetatlösung ausgefällt werden. Unveränderte Säure bleibt dabei in der Mutterlauge. Das noch feuchte Natriumsalz wird, da es sich beim Trocknen dunkler färbt, direkt in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die freie Säure scheidet sich dabei in farblosen Flocken ab. Eine weitere Reinigung konnte nur in der Weise erzielt werden, daß die Substanz in

80—90% iger Essigsäure gelöst und fraktioniert mit Wasser behandelt wurde. Die mittlere Ausscheidung wurde getrocknet, färbte sich aber dabei schwach bräunlich und lieferte nur approximative analytische Werte. Auch die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Aceton verlief resultatlos, da überhaupt keine Siedepunktserhöhung erfolgte, was für den kolloidalen und hochmolekularen Zustand der Substanz spricht. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Essigäther, schwer in Chloroform, Benzol und Äther. Charakteristisch und bemerkenswert ist ihr Verhalten gegen Alkalien; von reiner Soda wird sie ohne wesentliche Färbung gelöst, von Ammoniak und mehr noch von Ätzalkalien dagegen mit intensiv blauer Farbe; in der Durchsicht erscheint die Lösung rot.

III. Zusammenstellung

der bisher nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellten **o-Ketonsäuren.**

Benzoyl-o-benzoesäure. Friedel und Crafts, Ann. chim. et phys (6), 14, 446; Compt. rend. 86, 1368; 96, 833: Darstellung aus Phthalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid. — H. v. Pechmann, Berl. Ber. 13, 1612: Ausbeute. — Haller und Guyot, Compt. rend. 119, 139: Ausbeute. — Graebe und Ullmann, Ann. 291, 9: Darstellung und Ausbeute. — C. Liebermann, Berl. Ber. 7, 805: Überführung in Anthrachinon. — G. Heller, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 670: desgl.

Chlorbenzoyl-o-benzoesäure. D. R. P. 75288 Farbwerke (G. Heller): Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und Chlorbenzol; Überführung in 2-Chloranthrachinon.

4- oder 5-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure. Rée, Ann. 233, 239: Darstellung aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid, Benzol, Aluminiumchlorid.

Dichlorbenzoyl-o-benzoesäure. Royer, Ann. 238, 356: Darstellung aus Dichlorphthalsäureanhydrid, Benzol, Aluminiumchlorid.

Tetrachlorbenzoyl-o-benzoesäure. Kircher, Ann. 238, 338: Darstellung aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid.

Brombenzoyl-o-benzoesäure. Pechmann, Berl. Ber. 12, 2126: Darstellung aus roher Bromphthalsäure.

Nitrobenzoyl-o-benzoesäure. D. R. P. 148110, Basler Chemische Fabrik.

p-Toluyl-o-benzoesäure. Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. (6), 14, 447; Compt. rend. 92, 835: Darstellung aus Toluol und Phthalsäureanhydrid. — Limpricht, Ann. 299, 300: Darstellung und Ausbeute, Derivate. — Limpricht und Wiegand, Ann. 311, 182 desgl. — J. Weiler, Berl. Ber. 7, 1184: Löslichkeitsverhältnisse. — K. Elbs, J. f. pr. Chem. 41, 4: Überführung in Methylanthrachinon.

Toluyldichlor-o-benzoesäure. Royer, Ann. 238, 257: Darstellung aus o-Dichlorphthalsäureanhydrid, Toluol.

Nitro-p-toluyl-o-benzoesäure. Limpricht, Ann. 299, 309: Darstellung aus Toluylbenzoesäure durch Nitrieren mit konzentrierter HNO_3 (1, 52).

Trinitrotoluyl-o-benzoesäure. Limpricht, Ann. 314, 247: Darstellung aus Toluylbenzoesäure mit einer Mischung von HNO_3 und H_2SO_4.

Xylyl-o-benzoesäure.

2-[3.4-Dimethylbenzol]benzol-1-carbonsäure.
Fr. Meyer, Berl. Ber. 15, 637: Darstellung. — K. Elbs, J. f. pr. Chem. 41, 8: Überführung in o-Dimethylanthrachinon. — Limpricht, Ann. 312, 100: Darstellung, Derivate.

2-[2.4-Dimethylbenzol]benzol-1-carbonsäure.
Fr. Meyer, Berl. Ber. 15, 637: Darstellung. — K. Elbs, J. f. pr. Chem. 41, 13: Überführung in

Meta-Dimethylanthrachinon. — L. Gresly, Ann. 234, 240 desgl.

2-[2.5-Dimethylbenzol]benzol-1-carbonsäure. Fr. Meyer, Berl. Ber. 15, 637: Darstellung. — K. Elbs, J. f. pr. Chem. 41, 27: Überführung in Para-Dimethylanthrachinon.

Pseudocumoyl-o-benzoesäure. K. Elbs, J. f. pr. Chem. 41, 122: Darstellung aus Pseudo-Cumol, Überführung in 1.2.4.-Trimethylantrachinon. — L. Gresly, Ann. 234, 240: Überführung in Trimethylanthrachinon.

Duroyl-o-benzoesäure. Friedel und Crafts, Ann. chim. et phys. 14, 454; Compt. rend. 92, 833: Darstellung aus 1.2.4.5-Tetramethylbenzol.

Naphthoyl-o-benzoesäure. Ador und Crafts, Bull. soc. chim. 34, 531: Darstellung und Ausbeute. — K. Elbs, Berl. Ber. 19, 2209: Naphtanthrachinon. — Graebe Montfort, Berl. Ber. 29, 827: Konstitution. — Gabriel und Colman, Berl. Ber. 33, 448 und 719: Darstellung und Ausbeute, Überführung in Naphtanthrachinon.

Phenylbenzoyl-o-benzoesäure. K. Elbs, J. f. prakt. Chem. 41, 147: Darstellung aus Diphenyl- und Phthalsäureanhydrid. — J. Kaiser, Ann. 257, 96: Darstellung.

Fluorenoyl-o-benzoesäure. G. Goldschmiedt und Lippschitz, Monatsh. 25, 1166; Berl. Ber. 36, 4035: Darstellung aus Fluoren.

N-Carbonyl-carbazol-o-benzoesäure. R. Stümmer, Monatsh. 28, 411: Darstellung aus Carbazol.

Biphenylenoxydketo-o-benzoesäure. R. Stümmer, Monatsh. 28, 416: Darstellung aus Diphenylenoxyd.

Acenaphthoyl-o-benzoesäure. C. Graebe, Ann. 327, 79 und 99: Darstellung aus Acenaphthen, Überführung in Acenaphtanthrachinon.

Anisolphthaloylsäure. C. Nourrisson, Berl. Ber. 19, 2103: Darstellung aus Anisol, Überführung in Metaoxyanthrachinon.

4-Metoxy-5-methyl-o-benzoylbenzoesäure. Bentley, Gardner, Weizmann, J. chem. Soc. 91, 1630: Darstellung aus o-Kresolmethyläther, Überführung in 2-Metoxy-1-methylanthrachinon.

4.2-Dimetoxy-5-methyl-o-benzoylbenzoesäure. Bentley, Gardner, Weizmann, J. chem. Soc. 91, 1634: Darstellung aus 4-Metoxyphthalsäureanhydrid und Parakresolmethyläther, Überführung in Hydroxy-4-metoxy-1-methylanthrachinon und in Dimetoxy-1-methylanthrachinon.

2-Metoxy-3.5-Dimethyl-o-benzoylbenzoesäure. Bentley, Gardner, Weizmann, J. chem. Soc. 91, 1634: Darstellung aus Meta-4-xylenol-methyläther; Überführung in 4-Metoxy-1.3-Dimethylanthrachinon.

Metoxymethyl-β-benzoylpropionsäure. Bentley, Gardner, Weizmann, J. chem. Soc. 91, 1640: Darstellung aus Bernsteinsäureanhydrid, Aluminiumchlorid und Metakresolmethyläther.

Dimethylaminobenzoylbenzoesäure. Haller und Guyot, Bull. 25, 168; Compt. rend. 126, 1248: Darstellung aus in Schwefelkohlenstoff gelöstem Dimethyl-

anilin. — Limpricht, Ann. 300, 229: desgl. — L. Seyler, Ann. 307, 306: desgl.

4-Äthylbenzylaminobenzophenoncarbonsäure. Société St. Denis D. R. P. 114197. — Haller und Guyot, Bull. 25, 173: Darstellung aus Äthylbenzylanilin.

4-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure. Haller und Guyot, Bull. (3), 25, 172; Compt. rend. 126, 1251: Darstellung analog der Dimethylverbindung.

3.6-Dichlor-4-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure. Severin, Compt. rend. 130, 723; Bull. (3) 23, 376; 25, 499: Darstellung aus Dimethylanilin und 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

3.6-Dichlor-4-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure. Severin, Bull. 23, 686. Durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Dichlorphthalsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid.

3.4.5.6-Tetrachlor-4-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure. Haller, Umbgrove, Compt. rend. 129, 90; Bull. (3), 25, 599 aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Dimethylanilin (gelöst in Schwefelkohlenstoff) und Aluminiumchlorid.

3.4.5.6-Tetrachlor-4-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure. Haller, Umbgrove, Compt. rend. 129, 91; Bull. (3), 25, 60: Darstellung analog der Dimethylverbindung.

IV. Zusammenfassung.

1. Trotz der vielen nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellten ortho-Ketonsäuren ist es bisher nicht klar erkannt worden, daß das Aluminiumchlorid bei der Reaktion nicht katalytisch, sondern nach molekularen Verhältnissen reagiert.

2. Die Umsetzung geht beispielsweise bei der Darstellung der Benzoylbenzoesäure so vor sich, daß ein Molekül Phthalsäureanhydrid mit einem Molekül Aluminiumchlorid (Al_2Cl_6) und Benzol zunächst zu einem Additionsprodukt zusammentritt, welches dann ein Molekül Salzsäure abspaltet. Das so entstehende zweite Zwischenprodukt läßt sich dann in Benzoylbenzoesäure überführen.

3. Diese Reaktion wurde, soweit sie experimentell verfolgt werden konnte, quantitativ bei Benzol und Toluol durchgeführt und auch in den übrigen angewandten Fällen als gültig befunden.

4. Die Friedel-Crafts'sche Reaktion gab bisher in den meisten Fällen schlechte Ausbeuten, nämlich stets dann, wenn der angewandte Kohlenwasserstoff fest und schwer löslich ist; Verdünnungs-, resp. Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, bringen keine besonders günstigen Wirkungen hervor.

5. Als ferneres neues Prinzip wurde gefunden, daß Benzol oder allgemeiner ein Kohlenwasserstoff, der mit Aluminiumchlorid reaktionsfähig ist, im Gemenge mit einem höher molekularen aromatischen Kohlenwasserstoff diesen in den meisten Fällen zur Kondensation bringt.

6. Der Mechanismus dieser Umsetzung ist wahrscheinlich so zu erklären, daß sich primär das erste Additionsprodukt von Phthalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid bildet; dann wird der zweite Kohlenwasserstoff von dem Zwischenprodukt aufgenommen und nun infolge der größeren Affinität der höher molekularen Kohlenwasserstoffe das Benzol nachträglich aus dem ersten Zwischenprodukt wieder ausgeschaltet.

7. Mit Hilfe dieses Prinzips gelingt es, die bisher schwer zugängliche Naphthoylbenzoesäure in quantitativer Ausbeute zu gewinnen.

8. Diese Verbindung läßt sich auf verschiedene Weise in Naphtanthrachinon und dieses in eine Monosulfosäure überführen.

9. Als geeignetes Kondensationsmittel zur Gewinnung der einfachen Anthrachinonderivate aus den ortho-Ketonsäuren hat sich mäßig konzentrierte rauchende Schwefelsäure (20 %iges Oleum) erwiesen; auf diese Weise kann das β-Methylanthrachinon aus der Toluolbenzoesäure in reiner Form gewonnen werden. Es läßt sich in eine gut charakterisierte Monosulfosäure überführen.

10. Beim Anthracen erfolgt der Eintritt des Phthalsäurerestes im Mesokohlenwasserstoff, doch ist die Säure nicht kristallisierbar; noch schlechter geht die Kondensation beim Reten.

12. Auch halogenhaltige Kohlenwasserstoffe sind in ortho-Ketonsäure überführbar.

13. Sehr glatt verläuft die Kondensation beim p-Chlortoluol. Die entstehende Säure läßt sich zum p-Chlormethylanthrachinon kondensieren, sowie in andere Derivate überführen.

14. Beim o-Chlortoluol gelingt dieselbe Reaktion; auch diese wurde durch verschiedene Derivate charakterisiert.

15. Chlor- und Carboxylgruppe in Orthostellung bei einem Anthrachinonmolekül scheinen mit Ätzalkalien eine ähnliche Blaufärbung zu verursachen wie zwei Hydroxyle.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Schülke, evangelischer Konfession, wurde am 25. Februar 1881 als Sohn des Fabrikbesitzers Rud. Schülke in Hamburg geboren. Ich besuchte die Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg und verließ 1898 das Gymnasium krankheitshalber in der Obersekunda. Von April 1899—1900 arbeitete ich praktisch am Hamburger Staatslaboratorium unter Leitung des Herrn Professors Dennstedt. Im April 1900 ließ ich mich als Student der Chemie an der Universität Rostock einzeichnen und hörte dort die Vorlesungen der Herren Professoren Michaelis, Störmer, Falkenberg, Matthiessen, Wachsmuth, Kümmel und Staude. Nachdem ich meiner militärischen Dienstpflicht genügt hatte, bestand ich im Wintersemester 1904/05 das chemische Verbandsexamen.

Ab März 1905 war ich in der Praxis in Wien in einer Filialfabrik meines Vaters angestellt und zu gleicher Zeit als Volontär ab Januar 1906 an der k. k. Pflanzenschutzstation und bakteriologischen Anstalt ebendaselbst. Während meines Aufenthaltes in Wien verheiratete ich mich und setzte dann Anfang des Sommersemesters 1908 das Studium der Chemie in Leipzig fort, wo ich den Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Beckmann

Wiener und Zirkel, sowie des Herrn Privatdozenten Dr. Heller beiwohnte.

Im Herbst 1907 bestand ich am Wilhelmgymnasium in Hamburg das Examen der Reife für Prima und beendete am Schluß des Wintersemesters 1907/08 die vorliegende Arbeit.